

Rec'd PCT/PTO 28 JAN 2005

10/5227910

17.12.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JPO3/J6186

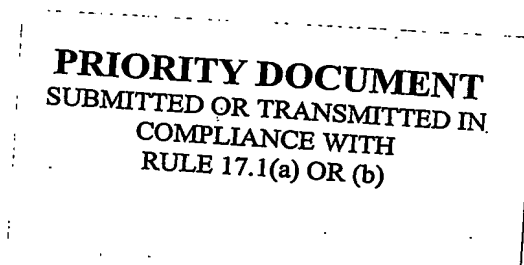
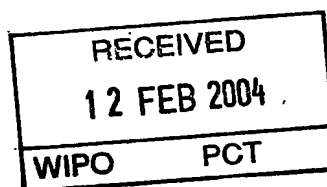
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月23日
Date of Application:

出願番号 特願2003-278615
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-278615]

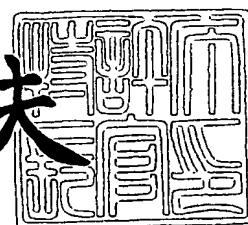
出願人 三井金属鉱業株式会社
Applicant(s):



2004年 1月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3004526

【書類名】 特許願
【整理番号】 M0306
【提出日】 平成15年 7月23日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01M 4/02
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研
 究所内
 【氏名】 坂口 善樹
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研
 究所内
 【氏名】 安田 清隆
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研
 究所内
 【氏名】 武者 信一
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研
 究所内
 【氏名】 茂出木 暁宏
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研
 究所内
 【氏名】 松島 智善
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研
 究所内
 【氏名】 本田 仁彦
【特許出願人】
 【識別番号】 000006183
 【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100076532
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 羽鳥 修
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013398
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9716025

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

集電体の片面又は両面上に、シリコン系又はスズ系材料からなる活物質の粒子を含む層と、該層上に位置する表面被覆層とを具備する活物質構造体が形成されている非水電解液二次電池用負極であって、

前記表面被覆層に、該表面被覆層の厚さ方向へ延び且つ非水電解液の浸透が可能な微細空隙が多数形成されており、

前記表面被覆層が、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料からなることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

【請求項 2】

前記表面被覆層の構成材料が、前記活物質の粒子を含む層に入り込んでいるか、又は入り込んだ前記材料が前記集電体にまで達している請求項 1 記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 3】

前記表面被覆層の構成材料が、前記活物質の粒子を含む層全体に浸透している請求項 2 記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 4】

前記活物質の粒子は、その最大粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1～3 の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 5】

前記活物質の粒子が、シリコン又はスズ単体の粒子である請求項 1～4 の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 6】

前記活物質の粒子が、少なくともシリコン又はスズと炭素との混合粒子であり、該混合粒子が、 $10\sim90$ 重量%のシリコン又はスズ及び $90\sim10$ 重量%の炭素を含む請求項 1～5 の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 7】

前記活物質の粒子が、シリコン又はスズと金属との混合粒子であり、該混合粒子が、 $30\sim99.9$ 重量%のシリコン又はスズ並びに $0.1\sim70$ 重量%の Cu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd 及び Nd からなる群から選択される 1 種類以上の元素を含む請求項 1～5 の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 8】

前記活物質の粒子が、シリコン化合物又はスズ化合物の粒子であり、該シリコン化合物又はスズ化合物の粒子が、 $30\sim99.9$ 重量%のシリコン又はスズ並びに $0.1\sim70$ 重量%の Cu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd 及び Nd からなる群から選択される 1 種類以上の元素を含む請求項 1～5 の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項 9】

前記活物質の粒子が、シリコン化合物又はスズ化合物の粒子と金属粒子との混合粒子であり、

前記混合粒子は、 $30\sim99.9$ 重量%のシリコン化合物又はスズ化合物の粒子並びに $0.1\sim70$ 重量%の Cu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記化合物の粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記化合物の粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd 及び Nd からなる群から選択される 1 種類以上の元素の粒子を含み、

前記化合物の粒子は、30～99.9重量%のシリコン又はスズ並びに0.1～70重量%のCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記化合物の粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記化合物の粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素を含む請求項1～5の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項10】

前記活物質の粒子が、シリコン単体又はスズ単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子であり、該金属がCu、Ag、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素であり、該粒子が30～99.9重量%のシリコン又はスズ及び0.1～70重量%の該金属を含む請求項1～5の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項11】

前記活物質の粒子を含む層は、該活物質の粒子を含むスラリーを前記集電体の表面に塗布することによって形成されている請求項1～10の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項12】

前記表面被覆層はその厚みが0.3～50 μ mであり、また電極全体の厚みが2～200 μ mである請求項1～11の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項13】

前記表面被覆層はその厚みが0.3～50 μ mであり、また前記活物質の粒子を含む層及び前記表面被覆層を含む前記活物質構造体の厚みが2～100 μ mである請求項1～11の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項14】

前記表面被覆層が、Cu、Ag、Ni、Co、Cr、Fe及びInからなる群から選択される1種類以上の元素を含む請求項1～13の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項15】

前記表面被覆層が、電解めっきによって形成されている請求項1～14の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項16】

前記集電体が、0.0001～4mm²の多数の開孔を有するパンチングメタル若しくはエキスパンドメタルからなるか、又は金属発泡体からなる請求項1～15の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項17】

前記集電体が、電解金属箔からなる請求項1～16の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極。

【請求項18】

請求項1～17の何れかに記載の非水電解液二次電池用負極を備えてなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解液二次電池用負極及び非水電解液二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池用負極に関し、更に詳しくはエネルギー密度が高く、リチウムを多量に吸蔵、脱蔵することができ、またサイクル寿命の向上した非水電解液二次電池を得ることができる負極に関する。また本発明は、該負極を備えた非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池用の負極が種々提案されている。例えばリチウムと合金を作らない金属元素からなる集電部の一面に、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層を形成し、この層の上に、リチウムと合金を作らない金属元素の層を形成してなる負極が提案されている（特許文献1参照）。この文献によれば、電池の充放電に起因して、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層が微粉化することを、この構成の負極によって抑えることができるとされている。しかし前記文献の実施例の記載によれば、最表面に形成されているリチウムと合金を作らない金属元素の層はその厚みが50nmと極めて薄いので、該層が、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層の表面を十分に被覆していない可能性がある。その場合、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層が電池の充放電に起因して微粉化すると、その脱落を十分に抑えることができない。逆にリチウムと合金を作らない金属元素の層が、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層の表面を完全に被覆している場合、該層が、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層へ電解液が流通することを妨げてしまい十分な電極反応が起こりづらくなってしまう。このような相反する機能を両立させる技術は未だ提案されていない。

【0003】

【特許文献1】特開平8-50922号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って本発明は、前述した種々の欠点を解消し得る非水電解液二次電池用負極及びこれを備えた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは鋭意検討した結果、活物質の粒子を含む層を、電解液の流通の可能な微細空隙を有し且つリチウム化合物の形成能の低い導電性材料からなる層で被覆することによって、前記目的が達成されることを知見した。

【0006】

本発明は前記知見に基づきなされたもので、集電体の片面又は両面上に、シリコン系又はスズ系材料からなる活物質の粒子を含む層と、該層上に位置する表面被覆層とを具備する活物質構造体が形成されている非水電解液二次電池用負極であって、

前記表面被覆層に、該表面被覆層の厚さ方向へ延び且つ非水電解液の浸透が可能な微細空隙が多数形成されており、

前記表面被覆層が、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料からなることを特徴とする非水電解液二次電池用負極を提供することにより前記目的を達成したものである。

【0007】

また本発明は、前記負極を備えてなることを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の非水電解液二次電池用負極によれば、従来の負極よりもエネルギー密度の高い

二次電池を得ることができる。また本発明の非水電解液二次電池用負極によれば、活物質の集電体からの剥離が防止され、充放電を繰り返しても活物質の集電性が確保される。またこの負極を用いた二次電池は充放電を繰り返しても劣化率が低く寿命が大幅に長くなり、充放電効率も高くなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。図1には、本発明の負極の一実施形態の表面の電子顕微鏡写真像が示されている。図2には、本発明の負極の一実施形態の断面の電子顕微鏡写真像が示されている。負極1は、集電体2の片面又は両面上に、活物質の粒子の層（以下、活物質層という）3、及び該層3上に位置する表面被覆層4を具備する活物質構造体5が形成されてなるものである。

【0010】

集電体2は、非水電解液二次電池の集電体となり得る金属から構成されている。特にリチウム二次電池の集電体となり得る金属から構成されていることが好ましい。そのような金属としては例えば銅、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛若しくは銀又はこれらの金属の合金などが挙げられる。これらの金属のうち銅若しくは銅合金又はニッケル若しくはニッケル合金を用いることが特に好適である。銅を用いる場合、集電体は銅箔の状態で行われる。この銅箔は例えば銅含有溶液を用いた電解析出により得られ、その厚みは2～100 μm 、特に10～30 μm が望ましい。特に特開2000-90937号公報に記載の方法より得られた銅箔は、厚みが12 μm 以下と極めて薄いことから好ましく用いられる。集電体2として電解金属箔を用いると、集電体2と活物質層3との密着性が向上するので好ましい。この理由は、電解金属箔の表面が適度な粗さを有するからである。

【0011】

活物質層3は、シリコン系又はスズ系材料からなる活物質の粒子7を含む層である。活物質粒子7は、粒径が最大粒径で表して好ましくは50 μm 以下、更に好ましくは20 μm 以下である。また活物質粒子7の粒径を D_{50} 値で表すと0.1～8 μm 、特に0.3～1 μm であることが好ましい。最大粒径が50 μm 超であると、活物質粒子7の脱落が起こりやすくなり、電極の寿命が短くなる場合がある。粒径の下限値に特に制限はなく小さいほど好ましい。活物質粒子7の製造方法（その製造例については後述する）に鑑みると、下限値は0.01 μm 程度である。活物質粒子7の粒径は、マイクロトラック、電子顕微鏡観察（SEM観察）によって測定される。

【0012】

活物質層4には空隙が存在していることが好ましい。この空隙の存在によって、活物質粒子7がリチウムを吸脱蔵して膨張収縮することに起因する応力が緩和される。この観点から、活物質層4における空隙の割合は5～30体積％程度、特に5～9体積％程度であることが好ましい。空隙の割合は、電子顕微鏡マッピングによって求めることができる。空隙の割合をこのような範囲にするためには、例えば後述する方法で活物質層を形成した後、適切な条件下でプレス加工すればよい。

【0013】

活物質層3中には活物質粒子7に加えて導電性炭素材料が含まれていることが好ましい。これによって活物質構造体5に電子伝導性が一層付与される。この観点から活物質層3中に含まれる導電性炭素材料の量は0.1～20重量％、特に1～10重量％であることが好ましい。導電性炭素材料は粒子の形態であることが好ましく、その粒径は40 μm 以下、特に20 μm 以下であることが、電子伝導性の一層付与の点から好ましい。該粒子の粒径の下限値に特に制限はなく小さいほど好ましい。該粒子の製造方法に鑑みると、その下限値は0.01 μm 程度となる。導電性炭素材料としては、例えばアセチレンブラック、グラファイトなどが挙げられる。

【0014】

表面被覆層4は活物質層3の表面を連続的に厚く被覆しており、活物質粒子7は負極表面に実質的に露出していない。表面被覆層4は活物質層3の表面をほぼ同じ厚さで被覆し

ているが、その一部 4a が活物質層 3 に入り込んでいる部分もある。また表面被覆層 4 が、活物質層 3 に入り込み更に集電体 2 にまで達している部分もある。更に表面被覆層 4 の構成材料が集電体 2 まで達し活物質層 3 の厚さ方向全体に浸透している部分もある。表面被覆層 4 の構成材料が活物質層 3 に入り込めば入り込むほど、負極全体の導電性が高まるので好ましい。また表面被覆層 4 の構成材料によって形成されたネットワーク構造が、活物質粒子 7 の膨張収縮に伴う脱落を防止するので好ましい。表面被覆層 4 は、該被覆層 4 の酸化及び脱落の防止の点から、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料からなる。そのような導電性材料としては例えば銅、銀、ニッケル、コバルト、クロム、鉄、インジウム及びこれらの金属の合金（例えば銅とスズとの合金）などが挙げられる。これらの金属のうち、リチウム化合物の形成能が特に低い金属である銅、銀、ニッケル、クロム、コバルト及びこれらの金属を含む合金を用いることが好ましい。また前記導電性材料として、導電性プラスチックや導電性ペーストなどを用いることもできる。「リチウム化合物の形成能が低い」とは、リチウムと金属間化合物若しくは固溶体を形成しないか、又は形成したとしてもリチウムが微量であるか若しくは非常に不安定であることを意味する。

【0015】

表面被覆層 4 にはその表面に、該被覆層 4 の厚さ方向へ延びる微細空隙 6 が多数形成されている。微細空隙 6 は曲折しながら延びている。多数の微細空隙 6 のうちの一部は、表面被覆層 4 の厚さ方向へ延び活物質層 3 にまで達している。微細空隙 6 は、表面被覆層 4 を断面観察した場合にその幅が約 $0.1 \mu\text{m}$ から約 $30 \mu\text{m}$ 程度の微細なものである。微細であるものの、微細空隙 6 は非水電解液の浸透が可能な程度の幅を有していることが必要である。尤も非水電解液は水系の電解液に比べて表面張力が小さいことから、微細空隙 6 の幅が小さくても十分に浸透が可能である。

【0016】

表面被覆層 4 を電子顕微鏡観察により平面視したときの微細空隙 6 の開孔面積は、平均して $0.1 \sim 100 \mu\text{m}^2$ 、特に $1 \sim 30 \mu\text{m}^2$ 程度であることが、非水電解液の十分な浸透を確保しつつ、活物質層 3 の脱落を効果的に防止し得る点から好ましい。また同様の理由により、表面被覆層 4 を電子顕微鏡観察により平面視したときに、どのような観察視野をとっても、 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の正方形の視野範囲内に $1 \sim 30$ 個、特に $3 \sim 10$ 個の微細空隙 6 が存在していることが好ましい（この値を分布率という）。更に同様の理由により、表面被覆層 4 を電子顕微鏡観察により平面視したときに、観察視野の面積に対する微細空隙 6 の開孔面積の総和の割合（この割合を開孔率という）が $0.1 \sim 10\%$ 、特に $1 \sim 5\%$ であることが好ましい。

【0017】

図 1 に示す通り電子顕微鏡観察によって微細空隙 6 の有無は確認できるが、微細空隙 6 はその幅が極めて小さいことから、場合によっては電子顕微鏡観察でも明確にその存在の有無が判定できないことがある。そのような場合に微細空隙 6 の有無を判定する方法として、本発明では次の方法を採用している。微細空隙 6 の有無の判定対象となる負極を用いて電池を構成し充放電を一回行う。その後に負極断面を電子顕微鏡観察して、充放電前と断面構造が変化している場合には、充放電前の負極には微細空隙 6 が形成されていると判断する。充放電前と断面構造が変化している原因は、充放電前の負極に存在している微細空隙 6 を通じて非水電解液が活物質層 3 に到達し、非水電解液中のリチウムイオンと活物質粒子 7 との反応が起こった結果によるものだからである。

【0018】

微細空隙 6 が形成されていることで、非水電解液が活物質層 3 へ十分に浸透することができ、活物質粒子 7 との反応が十分に起こる。また充放電によって活物質粒子 7 が微粉化することに起因する脱落は、活物質層 3 の表面を厚く被覆する表面被覆層 4 によって防止される。つまり活物質粒子 7 が表面被覆層 4 によって閉じこめられているので、リチウムの吸脱蔵に起因する活物質粒子 7 の脱落が効果的に防止される。また電氣的に孤立した活物質粒子 7 が生成することが効果的に防止され、集電機能が保たれる。その結果、負極としての機能低下が抑えられる。更に負極の長寿命化も図られる。特に、表面被覆層 4 の一

部 4 a が活物質層 3 に入り込んでいると、集電機能が一層効果的に保たれる。シリコンやスズ等の活物質をそのままの状態集電体上に形成すると、リチウムの吸脱蔵に起因してこれらが微粉化して集電体から電気的に孤立化してしまう。その結果、負極としての機能が低下し、不可逆容量の増大、充放電効率の低下、短寿命化などの問題が生じてしまう。このように、本発明の負極を用いた二次電池はその単位体積当たり及び単位重量当たりのエネルギー密度が従来のものに比べて非常に大きくなり、しかも長寿命となる。

【0019】

微細空隙 6 は、種々の方法で形成することが可能である。例えば、表面被覆層 4 を適切な条件下でプレス加工することによって形成することができる。特に好ましい方法は、後述するように表面被覆層 4 を電解めっきによって形成し、この形成と同時に微細空隙を形成する方法である。更に詳しくは、活物質層 3 は先に述べた通り活物質粒子 7 を含む層であることから、該活物質層 3 の表面はミクロの凹凸形状となっている。つまりめっきが成長しやすい活性サイトとそうでないサイトとが混在した状態となっている。このような状態の活物質層 3 上に電解めっきを行うと、めっきの成長にムラが生じ、表面被覆層 4 の構成材料の粒子が多結晶状に成長していく。結晶の成長が進み、隣り合う結晶がぶつかるとその部分に空隙が形成される。このようにして形成された空隙が多数連なることによって微細空隙 6 が形成される。この方法によれば微細空隙 6 はその構造が極めて微細になる。また、表面被覆層 4 の厚さ方向へ延びる微細空隙 6 を容易に形成することができる。更に、この方法によれば表面被覆層 4 にプレス加工などの外力が加わらないので、表面被覆層 4、ひいては負極 1 が損傷を受けることがない。

【0020】

活物質粒子 7 の脱落を効果的に防止し且つ集電機能を十分に維持する観点から、表面被覆層 4 はその厚みが $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、とりわけ $1 \sim 10 \mu\text{m}$ と厚いことが好ましい。表面被覆層 4 を厚く形成しても微細空隙 6 が形成されていることで、非水電解液の浸透は確実に確保される。活物質層 3 の厚みは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $3 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが、負極容量の十分な確保の点から好ましい。表面被覆層 4 及び活物質層 3 を含む活物質構造体 5 の厚みは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。更に負極全体の厚みは $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが、電池の小型化及び高エネルギー密度化の点から好ましい。

【0021】

活物質層 3 及び表面被覆層 4 を含む活物質構造体 5 中における活物質粒子 7 の量は好ましくは $5 \sim 80$ 重量%であり、更に好ましくは $10 \sim 50$ 重量%、一層好ましくは $20 \sim 50$ 重量%である。この範囲内であれば活物質粒子 7 の脱落を効果的に防止でき、不可逆容量の増大、充放電効率の低下、短寿命化などの問題を防止でき、電池のエネルギー密度を十分に向上させることが容易である。

【0022】

活物質粒子 7 としては、例えばイ) シリコン単体又はスズ単体の粒子、ロ) 少なくともシリコン又はスズの粒子と炭素の粒子との混合粒子、ハ) シリコン又はスズの粒子と金属の粒子との混合粒子、ニ) シリコン又はスズと金属との化合物粒子、ホ) シリコン又はスズと金属との化合物粒子と、金属の粒子との混合粒子、ヘ) シリコン単体又はスズ単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子などが挙げられる。これら各粒子はそれぞれ単独で或いはイ) ~ヘ) の 2 種類以上を適宜組み合わせ用いることができる。ロ)、ハ)、ニ)、ホ) 及びヘ) の粒子を用いると、イ) のシリコン単体又はスズ単体の粒子を用いる場合に比べて、リチウムの吸脱蔵に起因する活物質粒子 7 の微粉化が一層抑制されるという利点がある。この利点は特にホ) の粒子を用いた場合に顕著である。またシリコンを用いる場合には、半導体であり電気導電性の乏しいシリコンに電子導電性を付与できるという利点がある。

【0023】

特に、活物質粒子 7 がロ) の少なくともシリコンと炭素との混合粒子からなる場合には、サイクル寿命が向上すると共に負極容量が増加する。この理由は次の通りである。炭素

、特に非水電解液二次電池用負極に用いられているグラファイトは、リチウムの吸脱蔵に寄与し、300 mA h/g程度の負極容量を有し、しかもリチウム吸蔵時の体積膨張が非常に小さいという特徴を持つ。一方、シリコンは、グラファイトの10倍以上である4200 mA h/g程度の負極容量を有するという特徴を持つ。反面シリコンは、リチウム吸蔵時の体積膨張がグラファイトの約4倍に達する。そこで、シリコンとグラファイトのような炭素とを所定の比率でメカニカルミリング法などを用い混合・粉碎して、粒径が約0.1~1 μ mの均質に混合された粉末とすると、リチウム吸蔵時のシリコンの体積膨張がグラファイトによって緩和されて、サイクル寿命が向上し、また1000~3000 mA h/g程度の負極容量が得られる。シリコンと炭素との混合比率は、シリコンの量が10~90重量%、特に30~70重量%、とりわけ30~50重量%であることが好ましい。一方、炭素の量は90~10重量%、特に70~30重量%、とりわけ70~50重量%であることが好ましい。組成がこの範囲内であれば、電池の高容量化及び負極の長寿命化を図ることができる。なお、この混合粒子においては、シリコンカーバイドなどの化合物は形成されていない。

【0024】

活物質粒子7がロ)の粒子からなる場合、該粒子は、シリコン又はスズ及び炭素に加えて他の金属元素を含む、3種以上の元素の混合粒子であってもよい。金属元素としてはCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素が挙げられる。

【0025】

活物質粒子7がハ)のシリコン又はスズと金属との混合粒子である場合、該混合粒子に含まれる金属としては、Cu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn(但し、粒子7がスズを含む場合を除く)、Si(但し、粒子7がシリコンを含む場合を除く)、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素が挙げられる。これらの金属のうち、Cu、Ag、Ni、Co、Ceが好ましく、特に電子伝導性に優れ且つリチウム化合物の形成能の低さの点から、Cu、Ag、Niを用いることが望ましい。また前記金属としてLiを用いると、負極活物質に予め金属リチウムが含まれることになり、不可逆容量の低減、充放電効率の向上、及び体積変化率の低減によるサイクル寿命向上等の利点が生ずるので好ましい。ハ)の混合粒子においては、シリコン又はスズの量が30~99.9重量%、特に50~95重量%、とりわけ75~95重量%であることが好ましい。一方、銅を始めとする金属の量は0.1~70重量%、特に5~50重量%、とりわけ5~30重量%であることが好ましい。組成がこの範囲内であれば、電池の高容量化及び負極の長寿命化を図ることができる。

【0026】

ハ)の混合粒子は例えば次に述べる方法で製造することができる。まず、シリコン粒子又はスズ粒子及び銅を始めとする金属の金属粒子を混合し、粉碎機によってこれらの粒子の混合及び粉碎を同時に行う。粉碎機としてはアトライター、ジェットミル、サイクロンミル、ペイントシェイカ、ファインミルなどを用いることができる。これらの粉碎機を用いた粉碎は乾式及び湿式のどちらでもよいが、小粒径化の観点からは湿式粉碎であることが好ましい。粉碎前のこれらの粒子の粒径は20~500 μ m程度であることが好ましい。粉碎機による混合及び粉碎によってシリコン又はスズと前記金属とが均一に混ざり合った粒子が得られる。粉碎機の運転条件を適切にコントロールすることで得られる粒子の粒径を例えば40 μ m以下となす。これによってハ)の混合粒子が得られる。

【0027】

活物質粒子7が、ニ)のシリコン又はスズと金属との化合物粒子である場合、該化合物は、シリコン又はスズと金属との合金を含み、1)シリコン又はスズと金属との固溶体、2)シリコン又はスズと金属との金属間化合物、或いは3)シリコン又はスズ単相、金属単相、シリコン又はスズと金属との固溶体、シリコン又はスズと金属との金属間化合物の

うちの二相以上の相からなる複合体の何れかである。前記金属としては、ハ)の混合粒子に含まれる金属と同様のものを用いることができる。ニ)の化合物粒子におけるシリコン又はスズと金属との組成は、ハ)の混合粒子と同様にシリコン又はスズの量が30~99.9重量%で、金属の量が0.1~70重量%であることが好ましい。更に好ましい組成は、化合物粒子の製造方法に応じて適切な範囲が選択される。例えば該化合物が、シリコン又はスズと金属との二元系合金であり、該合金を後述する急冷法を用いて製造する場合、シリコン又はスズの量は40~90重量%であることが望ましい。一方、銅を始めとする金属の量は10~60重量%であることが好ましい。

【0028】

前記化合物がシリコン又はスズと金属との三元系以上の合金である場合には、先に述べた二元系合金に更にB、Al、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、In、V、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される元素が少量含まれていてもよい。これによって、微粉化が抑制されるという付加的な効果が奏される。この効果を一層高めるため、これらの元素はシリコン又はスズと金属との合金中に0.01~10重量%、特に0.05~1.0重量%含まれていることが好ましい。

【0029】

ニ)の化合物粒子が合金粒子である場合、該合金粒子は、例えば以下に説明する急冷法によって製造されることが、合金の結晶子が微細なサイズとなり且つ均質分散されることにより、微粉化が抑制され、電子伝導性が保持される点から好ましい。この急冷法においては、先ずシリコン又はスズと、銅を始めとする金属とを含む原料の溶湯を準備する。原料は高周波溶解によって溶湯となす。溶湯におけるシリコン又はスズと他の金属との割合は前述した範囲とする。溶湯の温度は1200~1500℃、特に1300~1450℃とすることが急冷条件との関係で好ましい。鑄型鑄造法を用いてこの溶湯から合金を得る。即ち、該溶湯を銅製又は鉄製の鑄型に流し込んで、急冷された合金のインゴットを得る。このインゴットを粉碎し篩い分けして、例えば粒径40 μ m以下のものを本発明に供する。この鑄型鑄造法に代えてロール鑄造法を用いることもできる。即ち、溶湯を高速回転する銅製のロールにおける周面に対して射出する。ロールの回転速度は、溶湯を急冷させる観点から回転数500~4000rpm、特に1000~2000rpmとすることが好ましい。ロールの回転速度を周速で表す場合には、8~70m/sec、特に15~30m/secであることが好ましい。前述の範囲の温度の溶湯を、前述範囲の速度で回転するロールを用いて急冷することで、冷却速度は10²K/sec以上、特に10³K/sec以上という高速になる。射出された溶湯はロールにおいて急冷されて薄体となる。この薄体を粉碎、篩い分けして例えば粒径40 μ m以下のものを本発明に供する。この急冷法に代えて、ガスアトマイズ法を用い、1200~1500℃の溶湯に、アルゴンなどの不活性ガスを5~100atmの圧力で吹き付けて微粒化及び急冷して所望の粒子を得ることもできる。更に別法として、アーク溶解法やメカニカルミリングを用いることもできる。

【0030】

活物質粒子が、ホ)のシリコン又はスズと金属との化合物粒子と、金属の粒子との混合粒子である場合、該化合物粒子としては、先に述べたニ)の化合物粒子と同様の粒子を用いることができる。一方、金属の粒子としては、先に述べたハ)の混合粒子に用いられる金属の粒子と同様のものを用いることができる。化合物粒子に含まれる金属元素と、金属の粒子を構成する金属元素とは同種でも異種でもよい。特に、化合物粒子に含まれる金属元素がニッケル、銅、銀又は鉄であり、金属の粒子を構成する金属元素がニッケル、銅、銀又は鉄であると、活物質層3中にこれらの金属のネットワーク構造が形成されやすくなる。その結果、電子伝導性の向上、活物質粒子7の膨張収縮による脱落の防止等という有利な効果が奏されるので好ましい。この観点から、化合物粒子に含まれる金属元素と金属の粒子を構成する金属元素とは同種であることが好ましい。ホ)の活物質粒子は、先に述べたニ)の化合物粒子の製造方法と同様の方法によって先ず化合物粒子を得て、この化合物粒子と金属の粒子とを、先に述べたハ)の混合粒子の製造方法に従い混合することで得

られる。化合物粒子中におけるシリコン又はスズと金属との割合は、先に述べた二)の化合物粒子中における両者の割合と同様とすることができる。また化合物粒子と金属の粒子との割合は、先に述べたハ)の混合粒子におけるシリコン又はスズの粒子と金属の粒子との割合と同様とすることができる。これら以外でホ)の活物質粒子に関して特に説明しない点については、先に述べたハ)の混合粒子又は二)の化合物粒子に関して詳述した説明が適宜適用される。

【0031】

活物質粒子7が、ヘ)のシリコン単体又はスズ単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子(この粒子を金属被覆粒子という)である場合、被覆金属としては、先に述べたハ)や二)の粒子に含まれる金属、例えば銅などと同様のものが用いられる(但しLiを除く)。金属被覆粒子におけるシリコン又はスズの量は70~99.9重量%、特に80~99重量%、とりわけ85~95であることが好ましい。一方、銅を始めとする被覆金属の量は0.1~30重量%、特に1~20重量%、とりわけ5~15重量%であることが好ましい。金属被覆粒子は例えば無電解めっき法を用いて製造される。この無電解めっき法においては、先ずシリコン粒子又はスズ又はが懸濁されており且つ銅を始めとする被覆金属とを含むめっき浴を用意する。このめっき浴中において、シリコン粒子又はスズ粒子を無電解めっきして該粒子の表面に前記被覆金属を被覆させる。めっき浴中におけるシリコン粒子又はスズ粒子の濃度は400~600 g/l程度とすることが好ましい。前記被覆金属として銅を無電解めっきする場合には、めっき浴中に硫酸銅、ロシエル塩等を含有させておくことが好ましい。この場合硫酸銅の濃度は6~9 g/l、ロシエル塩の濃度は70~90 g/lであることが、めっき速度のコントロールの点から好ましい。同様の理由からめっき浴のpHは12~13、浴温は20~30℃であることが好ましい。めっき浴中に含まれる還元剤としては、例えばホルムアルデヒド等が用いられ、その濃度は15~30 cc/l程度とすることができる。

【0032】

活物質粒子7が前記イ)~ヘ)のうちのどのような形態である場合においても、活物質粒子7は、含有している酸素の濃度が3重量%以下、特に2重量%以下であることが好ましい。これによって活物質粒子7が酸化されることに起因する劣化が効果的に防止され、負極1の長寿命化を図ることができる。この理由から明らかなように、酸素の濃度は低ければ低いほど好ましい。同様の理由により、活物質粒子7は、その最表面におけるシリコン又はスズの濃度が、最表面における酸素の濃度の1/2以上である、とりわけ4/5以上であることが好ましい(但し、前記ヘ)の粒子である場合を除く)。酸素の濃度は、測定対象試料の燃焼を伴うガス分析法によって測定される。酸素濃度の分布はX線光電子分光分析装置(ESCA)やオージェ電子分光分析装置(AES)などを始めとする各種表面状態分析装置によって測定される。

【0033】

次に、本発明の負極の好ましい製造方法について説明する。本製造方法においては先ず集電体の表面に塗工するスラリーを準備する。スラリーは、例えば活物質粒子、導電性炭素材料の粒子、結着剤及び希釈溶媒を含んでいる。これらの成分のうち、活物質粒子及び導電性炭素材料の粒子については先に説明した通りである。結着剤としてはポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリエチレン(PE)、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)などが用いられる。希釈溶媒としてはN-メチルピロリドン、シクロヘキサンなどが用いられる。

【0034】

スラリー中における活物質粒子の量は14~40重量%程度とすることが好ましい。導電性炭素材料の粒子の量は0.4~4重量%程度とすることが好ましい。結着剤の量は0.4~4重量%程度とすることが好ましい。また希釈溶媒の量は60~85重量%程度とすることが好ましい。

【0035】

このスラリーを集電体の表面に塗工して活物質層を形成する。集電体は予め製造してお

いてもよく、或いは本発明の負極の製造工程における一工程としてインラインで製造されてもよい。集電体がインラインで製造される場合、電解析出によって製造されることが好ましい。集電体へのスラリーの塗工量は、乾燥後の活物質層の膜厚が、最終的に得られる活物質構造体の厚みの1～3倍程度となるような量とすることが好ましい。スラリーの塗膜が乾燥して活物質層が形成された後、該活物質層が形成された集電体を、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含むめっき浴中に浸漬し、その状態下に活物質層上に該導電性材料による電解めっきを行い表面被覆層を形成する。この方法を用いることで、表面被覆層に多数の微細空隙を容易に形成することができる。詳細には先に述べた通り活物質層3の表面はミクロの凹凸形状となっていて、めっきが成長しやすい活性サイトとそうでないサイトとが混在した状態となっている。このような状態の活物質層3上に電解めっきを行うと、めっきの成長にムラが生じ、表面被覆層4の構成材料の粒子が多結晶状に成長していく。結晶の成長が進み、隣り合う結晶がぶつかるとその部分に空隙が形成される。電解めっきの条件としては、例えば導電性材料として金属である銅を用いる場合、硫酸銅系溶液を用いるときには、銅の濃度を30～100 g/l、硫酸の濃度を50～200 g/l、塩素の濃度を30 ppm以下とし、液温を30～80℃、電流密度を1～100 A/dm²とすればよい。この電解条件を用いると、その一部が活物質層に入り込んだ表面被覆層、或いは集電体にまで達する表面被覆層ないしは活物質層全体に浸透した表面被覆層を容易に形成することができる。別の電解条件としてピロリン酸銅系溶液を用いることもできる。この場合には、銅の濃度2～50 g/l、ピロリン酸カリウムの濃度100～700 g/lとし、液温を30～60℃、pHを8～12、電流密度を1～10 A/dm²とすればよい。

【0036】

このようにして活物質層上に表面被覆層が形成された後、活物質層を表面被覆層ごとプレス加工する。これによって活物質層を圧密化する。圧密化によって、活物質粒子及び導電性炭素材料の粒子の間の空隙を、表面被覆層を構成する導電性材料が埋め、活物質粒子及び導電性炭素材料の粒子が分散された状態となる。またこれらの粒子と表面被覆層とが密着して、電子伝導性が付与される。更に、活物質層に存在する空隙の程度が適度に調整され、活物質粒子リチウムを吸脱蔵して膨張収縮することに起因する応力が緩和される。十分な電子伝導性を得る観点から、プレス加工による圧密化は、プレス加工後の活物質層と表面被覆層との厚みの総和が、プレス加工前の90%以下、好ましくは80%以下となるように行うことが好ましい。プレス加工には、例えばロールプレス機を用いることができる。

【0037】

本製造方法においては、活物質層上に電解めっきを行うに先立ち、該活物質層をプレス加工することが好ましい（このプレス加工を、先に述べたプレス加工と区別する意味で前プレス加工と呼ぶ）。前プレス加工を行うことで、活物質層と集電体との剥離が防止され、また活物質粒子が表面被覆層の表面に露出することが防止される。その結果、活物質粒子の脱落に起因する電池のサイクル寿命の劣化を防ぐことができる。前プレス加工の条件としては、前プレス加工後の活物質層の厚みが、前プレス加工前の活物質層の厚みの95%以下、特に90%以下となるような条件であることが好ましい。

【0038】

なお本製造方法においては、表面被覆層の形成に電解めっきを用いたが、これに代えてスパッター法、化学気相蒸着法、又は物理気相蒸着法を用いることもできる。また表面被覆層が金属箔の圧延やメッシュ金属箔の圧延、或いは導電性プラスチックの圧延によって形成されていてもよい。これらの方法を用いる場合には、先に述べたプレス加工の条件をコントロールして表面被覆層に微細空隙を形成する。

【0039】

このようにして得られた本発明の負極は、公知の正極、セパレータ、非水系電解液と共に用いられて非水電解液二次電池となされる。正極は、正極活物質並びに必要な導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、正極合剤を作製し、これを集電体に塗布、乾燥した

後、ロール圧延、プレスし、さらに裁断、打ち抜きすることにより得られる。正極活物質としては、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物等の従来公知の正極活物質が用いられる。セパレーターとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレン又はポリプロピレン多孔質フィルム等が好ましく用いられる。非水電解液は、リチウム二次電池の場合、支持電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液からなる。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が例示される。

【0040】

本発明は前記実施形態に制限されない。例えば集電体としては、多数の開孔を有するパンチングメタル若しくはエキスパンドメタル又は発泡ニッケルなどの金属発泡体を用いることができる。パンチングメタルやエキスパンドメタルを用いる場合には、開孔の面積は $0.0001 \sim 4 \text{ mm}^2$ 、特に $0.002 \sim 1 \text{ mm}^2$ 程度であることが好ましい。パンチングメタルやエキスパンドメタルを用いる場合には、開孔の部分に活物質層が優先的に形成され、形成された活物質層の表面及びパンチングメタルやエキスパンドメタルの表面に、表面被覆層が形成される。一方、金属発泡体を用いる場合には、発泡体のセル内が活物質層で満たされ、該活物質層の表面及び金属発泡体の表面に、表面被覆層が形成される。

【0041】

また図2に示す断面写真像では、集電体2の一面にのみ活物質構造体5が形成された状態が示されているが、活物質構造体は集電体の両面に形成されていてもよい。

【実施例】

【0042】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。以下の例中、特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

【0043】

〔実施例1〕

(1) 活物質粒子の製造

シリコン90%、ニッケル10%を含む 1400°C の溶湯を、銅製の鋳型に流し込んで、急冷されたシリコン-ニッケル合金のインゴットを得た。このインゴットを粉碎し篩い分けして、粒径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ のシリコン-ニッケル合金粒子を得た。このシリコン-ニッケル合金粒子80%及びニッケル粒子(粒径 $30 \mu\text{m}$)20%を混合し、アトライターによってこれらの粒子の混合及び粉碎を同時に行った。これによってシリコン-ニッケル合金とニッケルとが均一に混ざり合った混合粒子を得た。この混合粒子の最大粒径は $1 \mu\text{m}$ であり、 D_{50} 値は $0.8 \mu\text{m}$ であった。

【0044】

(2) スラリーの調製

以下の組成のスラリーを調製した。

・前記(1)で得られた混合粒子	16%
・アセチレンブラック(粒径 $0.1 \mu\text{m}$)	2%
・結着剤(ポリビニリデンフルオライド)	2%
・希釈溶媒(N-メチルピロリドン)	80%

【0045】

(3) 活物質層の形成

調製されたスラリーを、厚さ $35 \mu\text{m}$ の銅箔上に塗工し乾燥させた。乾燥後の活物質層の厚みは $60 \mu\text{m}$ であった。乾燥後の活物質層を前プレス加工した。

【0046】

(4) 表面被覆層の形成

活物質層が形成された銅箔を、以下の組成を有するめっき浴中に浸漬し、活物質層上に電解めっきを行った。

- ・ ニッケル 50 g / l
- ・ 硫酸 60 g / l
- ・ 浴温 40℃

表面被覆層の形成後、銅箔をめっき浴から引き上げ、次いで活物質層を表面被覆層ごとロールプレス加工し圧密化した。このようにして得られた活物質構造体の厚みは、電子顕微鏡観察の結果 $23\text{ }\mu\text{m}$ であった。また化学分析の結果、活物質構造体における活物質粒子の量は 40%、アセチレンブラックの量は 5% であった。このようにして得られた負極について、電子顕微鏡観察で微細空隙の存在の有無を判定したところ、その存在が確認された。

【0047】

〔実施例 2～4〕

活物質粒子として表 1 に示す組成のものを用いる以外は実施例 1 と同様にして負極を得た。得られた負極について、実施例 1 と同様の方法で微細空隙の存在の有無を判定したところ、その存在が確認された。

【0048】

〔実施例 5〕

集電体として厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に $2\text{ }\mu\text{m}$ のニッケルめっきを施した。このニッケルめっき上に実施例 1 と同様にして活物質層及び表面被覆層を形成した。但し活物質層に含まれる活物質粒子として表 1 に示す組成のものを用いた。このようにして負極を得た。得られた負極について、実施例 1 と同様の方法で微細空隙の存在の有無を判定したところ、その存在が確認された。

【0049】

〔実施例 6〕

集電体として厚さ $400\text{ }\mu\text{m}$ のニッケル発泡体を用いた。この発泡体における気泡の平均径は $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。表 1 に示す組成の活物質粒子を含む以外は実施例 1 と同様のスラリーを調製し、該スラリーを発泡体に染み込ませた。この発泡体を、実施例 1 で用いためっき浴と同様の組成を有するめっき浴中に浸漬し、電解めっきを行い負極を得た。得られた負極について、実施例 1 と同様の方法で微細空隙の存在の有無を判定したところ、その存在が確認された。

【0050】

〔実施例 7〕

集電体として厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ の銅製エキスパンドメタルを用いた。このエキスパンドメタルの各開孔の面積は 0.01 mm^2 であった。表 1 に示す組成の活物質粒子を含む以外は実施例 1 と同様のスラリーを調製し、該スラリーをエキスパンドメタルに染み込ませた。このエキスパンドメタルを、実施例 1 で用いためっき浴と同様の組成を有するめっき浴中に浸漬し、電解めっきを行い負極を得た。得られた負極について、実施例 1 と同様の方法で微細空隙の存在の有無を判定したところ、その存在が確認された。

【0051】

〔比較例 1〕

粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のグラファイト粉末、結着剤 (PVDF) 及び希釈溶媒 (N-メチルピロリドン) を混練してスラリーとなし、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に塗工し乾燥させた後プレス加工し負極を得た。プレス加工後のグラファイト塗膜の厚みは $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0052】

〔比較例 2〕

グラファイト粉末に代えて粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のシリコン粒子を用いる以外は比較例 1 と同様にして負極を得た。

【0053】

〔性能評価〕

実施例及び比較例で得られた負極を用いて以下の通り非水電解液二次電池を作製した。以下の方法で不可逆容量、充電時体積容量密度、10 サイクル時の充放電効率及び 50 サ

イクル容量維持率を測定した。これらの結果を以下の表 1 に示す。

【0054】

〔非水電解液二次電池の作製〕

対極として金属リチウムを用い、また作用極として前記で得られた負極を用い、両極をセパレーターを介して対向させた。更に非水電解液として LiPF_6 / エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液 (1 : 1 容量比) を用いて通常の方法によって非水電解液二次電池を作製した。

【0055】

〔不可逆容量〕

不可逆容量 (%) = $(1 - \text{初回放電容量} / \text{初回充電容量}) \times 100$

すなわち、充電したが放電できず、活物質に残存した容量を示す。

【0056】

〔容量密度〕

初回の放電容量を示す。単位は mAh/g である。

【0057】

〔10 サイクル時の充放電効率〕

10 サイクル時の充放電効率 (%) = $10 \text{ サイクル目の放電容量} / 10 \text{ サイクル目の充電容量} \times 100$

【0058】

〔50 サイクル容量維持率〕

50 サイクル容量維持率 (%) = $50 \text{ サイクル目の放電容量} / \text{最大放電容量} \times 100$

【0059】

【表 1】

活物質構造体											
	表面被覆層		活物質層					不可逆容量 (%)	容量密度 (mAh/g)	10サイクル時 充放電効率 (%)	50サイクル 容量維持率 (%)
	厚み (μm)	材質	厚み (μm)	活物質粒子		材質					
				粒径 D ₅₀ (μm)	活物質構造体中の含有量 (wt%)						
1	3	Ni	20	0.8	40	[Si90/Ni10](鑄造)80/Ni20	4	3100	99.9	98	
2	3	Ni	20	0.8	40	[Si90/Ni10](鑄造)80/Cu20	5	3100	99.9	98	
3	3	Ni	20	0.8	40	[Si80/Cu20](鑄造)80/Ni20	4	2800	99.9	97	
4	3	Ni	20	0.8	40	[Si80/Cu20](鑄造)80/Cu20	5	2800	99.9	96	
5	3	Ni	20	0.8	40	[Si80/Ni20](鑄造)80/Ni20	4	2800	99.9	99	
6	3	Ni	20	0.8	40	[Si80/Ni20](鑄造)80/Ni20	4	2800	99.9	99	
7	3	Ni	20	0.8	40	[Si80/Ni20](鑄造)80/Ni20	4	2800	99.9	99	
比較例 1	---		10		80	ガラス10	10	310	99.7	100	
比較例 2	---		5		80	Si単独	60	2000	85.0	7	

【0060】

表 1 に示す結果から明らかなように、各実施例で得られた負極を用いた二次電池は、比較例の負極を用いた二次電池に比べて不可逆容量が低く、容量密度が高く、充放電効率及び容量維持率も高いことが判る。なお表には示していないが、実施例 1～7 で得られた負極の断面を電子顕微鏡観察したところ、図 2 に示す構造を有していた。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図 1】本発明の負極の一実施形態の表面を示す電子顕微鏡写真像である。

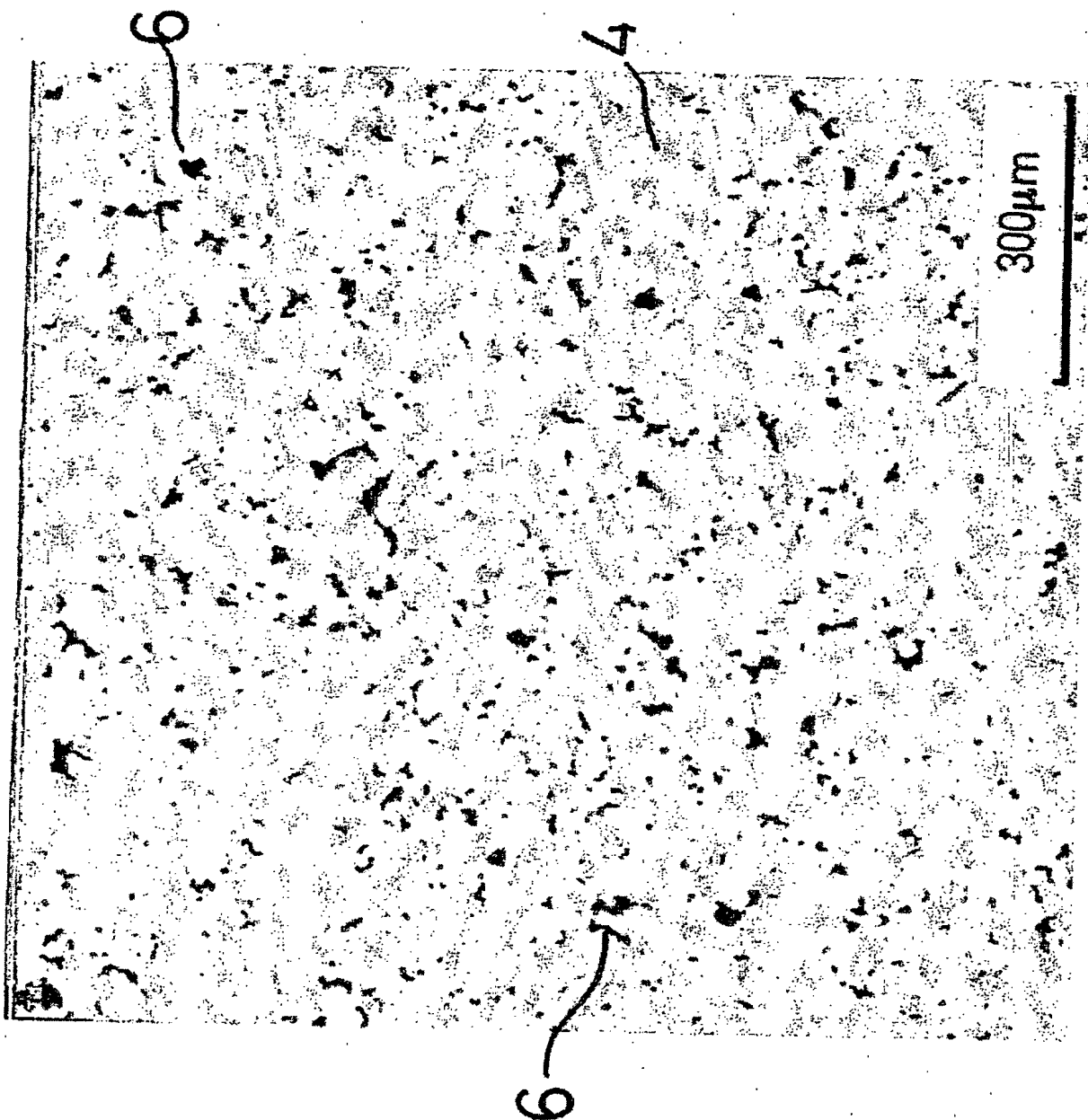
【図 2】 本発明の負極の一実施形態の断面を示す電子顕微鏡写真像である。

【符号の説明】

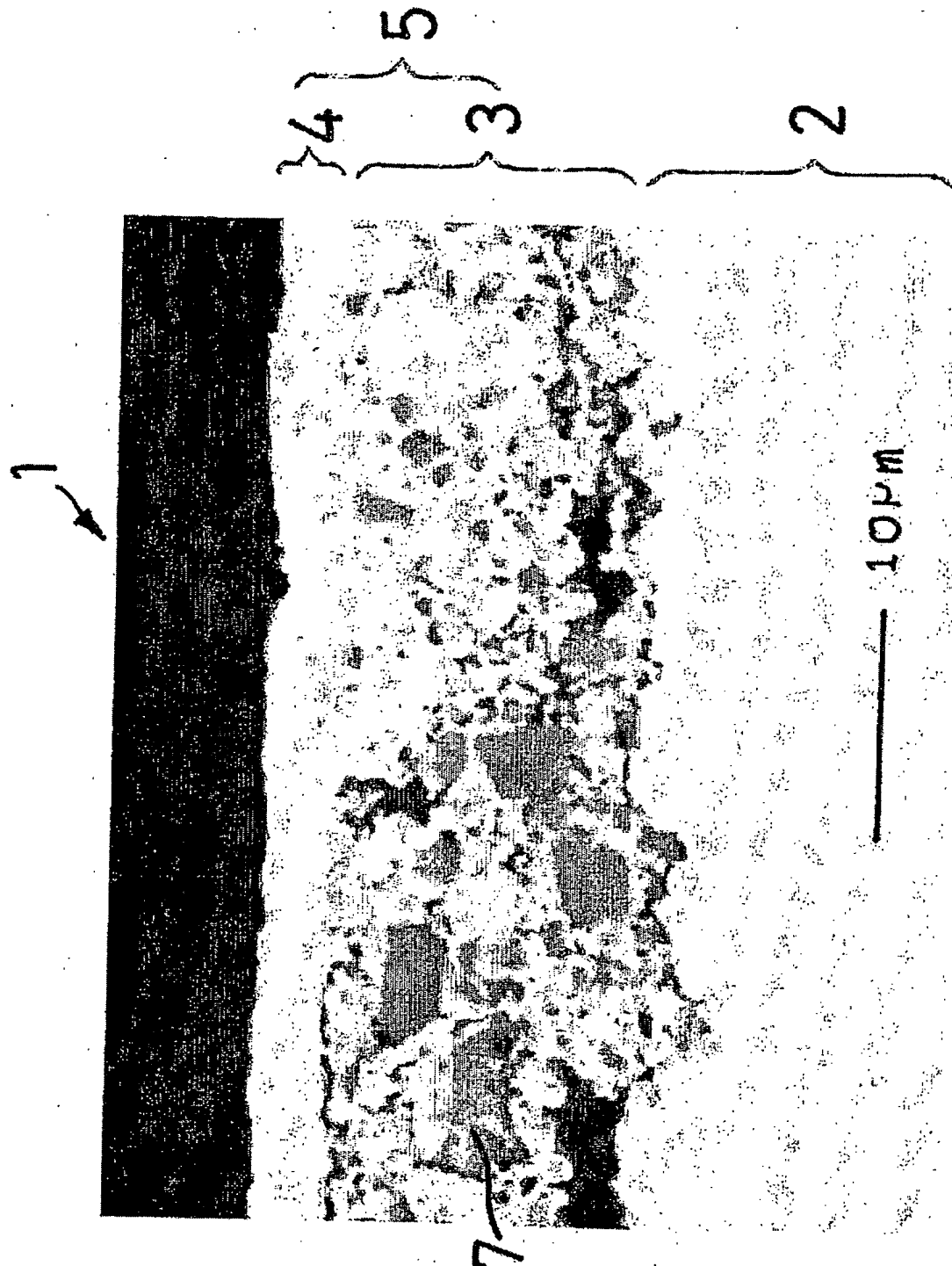
【 0 0 6 2 】

- 1 負極
- 2 集電体
- 3 活物質層
- 4 表面被覆層
- 5 活物質構造体
- 6 微細空隙
- 7 活物質粒子

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活物質の集電体からの剥離が防止され、充放電を繰り返しても活物質の集電性が確保され、充放電効率が高く、またサイクル寿命が向上した非水電解液二次電池用負極を提供すること。

【解決手段】 本発明の非水電解液二次電池用負極 1 では、集電体 2 の片面又は両面上に、活物質の粒子 7 を含む層 3 と、該層上に位置する表面被覆層 4 とを具備する活物質構造体 5 が形成されている。表面被覆層 4 に、該表面被覆層 4 の厚さ方向へ延び且つ非水電解液の浸透が可能な微細空隙 6 が多数形成されている。表面被覆層 4 は、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料からなる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 2 7 8 6 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 1 8 3]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 1 月 1 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号
氏 名	三井金属鉱業株式会社